

УДК 548.0:53, УДК 691:620.18

АБРАМОВСКАЯ Ирина Романовна, магистрант;
АЙЗЕНШТАДТ Аркадий Михайлович, д-р хим. наук;
ФРОЛОВА Мария Аркадьевна, канд. хим. наук;
ВЕШНЯКОВА Людмила Александровна, аспирант;
ТУТЫГИН Александр Сергеевич, ст. преподаватель
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

ABRAMOVSKAYA Irina Romanovna, master student;
AYZENSTADT Arcady Mikhailovich, Doctor of Chemistry;
FROLOVA Maria Arcadijevna, Ph.D in Chemistry;
VESHNYAKOVA Ludmila Alexandrovna, Ph.D. student;
TUTYGIN Alexander Sergeevich, senior lecturer
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

ЭНЕРГЕТИКА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ ГОРНЫХ ПОРОД

THE ENERGY OF HIGHLY DISPERSED ROCK COMPOSITES

Исследовано влияние состава композита кремнеземсодержащей породы и базальта в высокодисперсном состоянии на его энергетические характеристики. Получены зависимости энергии поверхности, энергии Гиббса и постоянной Гамакера от состава системы.

The effect of the composition of silica-rock and basalt composite in a highly dispersed state on its energy characteristics has been investigated. The dependences for the surface energy, the Gibbs energy and the Hamaker constant on the system composition have been obtained.

Ключевые слова: композит, высокодисперсный материал, энергия атомизации, постоянная Гамакера, изменение энергии Гиббса.

Key words: composite, highly dispersed material, atomization energy, Hamaker constant, Gibbs energy change.

Основным сырьем для производства строительных материалов являются горные породы различного происхождения. Генезис породы во многом определяет свойства и характеристики получаемого строительного материала [1]. Поскольку горные породы являются природными минеральными агрегатами, образующимися в результате различных геологических процессов, они обладают определенным запасом внутренней энергии, который при дроблении материала (основная стадия технологической подготовки сырья) частично переходит в свободную поверхностную энергию. Исходя из этого, актуальной задачей современного материаловедения является поиск решений, позволяющих использовать энергетический запас сырья при производстве композитных материалов.

В исследованиях [2, 3] показана возможность применения термодинамического подхода для создания нанокompозита горных пород с учетом сбалансированного энергетического состояния компонентов. Причем существование области термодинамической совместимости горных пород [3] может быть связано с отмечаемым в работе [4] присутствием в нанодисперсном материале наряду с кристаллической и аморфной составляющей структуры твердого тела. Сходством свойств нанокристаллических и аморфных твердых тел и взаимодействием аморфных (родственной жидкости) составляющих нанодисперсных материалов можно, на наш взгляд, объяснить усиление силы взаимодействия между частицами конденсированной системы в определенных соотношениях нанокompонентов.

В работе [5] нами, исходя из принципов кристаллоэнергетики, были рассчитаны значения величин энергии атомизации E_a и энергоплотности E_v горных пород различного происхождения, а также апробирован практический способ определения параметров E_a и E_v реальных нанодисперсных образцов горных пород на примере кремнеземсодержащей (речной песок), сапонитсодержащей пород и базальта.

В то же время, в [6] для минералов отмечается наличие функциональной взаимосвязи (характеризующейся прямолинейной зависимостью) между величиной свободной поверхностной энергии (E_s) и удельными величинами энергии атомизации (E_v и E_m) образцов.

Целью исследований, представленных в данной работе, является оптимизация с учетом энергетических характеристик состава композита на основе высокодисперсного (микро- и нанодисперсного) материала горных пород речного песка (кремнеземсодержащей породы) и базальта. Для оценки энергетического состояния опытных образцов композита использовали следующие параметры: E_a , E_m , E_v , E_s , σ_k (критическое поверхностное натяжение), A^* (постоянную Гамакера) и ΔG_s (изменение энергии Гиббса единицы поверхности).

Для создания опытных образцов композита в качестве сырьевых материалов использовались горные породы Архангельской области: базальт (месторождение горы Мяндуха в Плесецком районе) – эффузивная магматическая порода – и кремнеземсодержащая порода осадочного происхождения (речной песок месторождения «Кеницы»), в стадии позднего катагенеза. Данные по химическому составу сырьевых компонентов, необходимые для расчета E_a , E_m и E_v , определенные методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии в ЦКП САФУ «Арктика» на спектрометре Shimadzu EDX-800 HS, представлены в [5].

Расчет энергетических характеристик исходных композитов производился на основании фундаментальных термодинамических положений [6].

Для создания композитов исходные образцы базальта и кремнеземсодержащей породы высушили и довели до постоянной массы при температуре 105°C. Измельчение исходных материалов проводилось на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100: осуществлялся одностадийный сухой помол исходного материала в трехчасовом режиме с остановкой мельницы каждые 30 минут (число оборотов – 420 об/мин, количество размольных тел – 100 стальных шариков). Размер частиц полученных фракций определялся на анализаторе размера субмикронных частиц Delsa Nano. Средний размер высокодисперсных образцов базальта составил 360 ± 98 нм, кремнеземсодержащей породы – 266 ± 69 нм. На рис. 1 и 2 представлена фракционная размерная характеристика диспергированного материала. Смешивание компонентов для получения композиционной смеси (от 100% базальта до 100% кремнеземсодержащей породы с градацией в 10%) проводилось механическим путем. Равномерность смешения исходных компонентов достигалась многостадийным последовательным смешением пропорциональных объемов материала базальта и кремнеземсодержащей породы.

И.Р. АБРАМОВСКАЯ и др. Энергетика высокодисперсных композитов горных пород

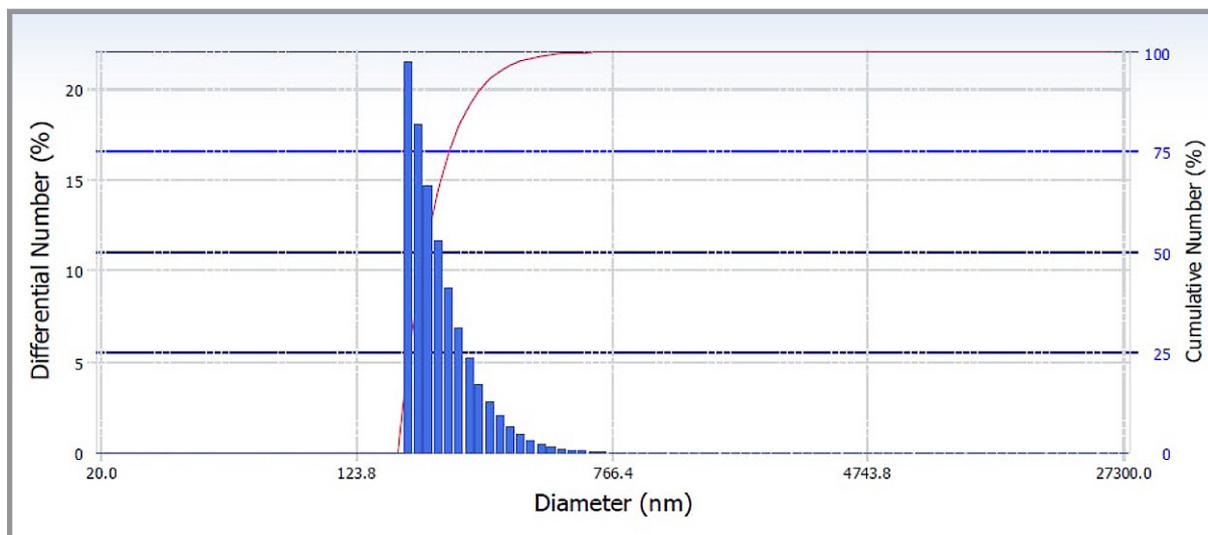


Рис. 1. Фракционная размерная характеристика диспергированного материала базальта

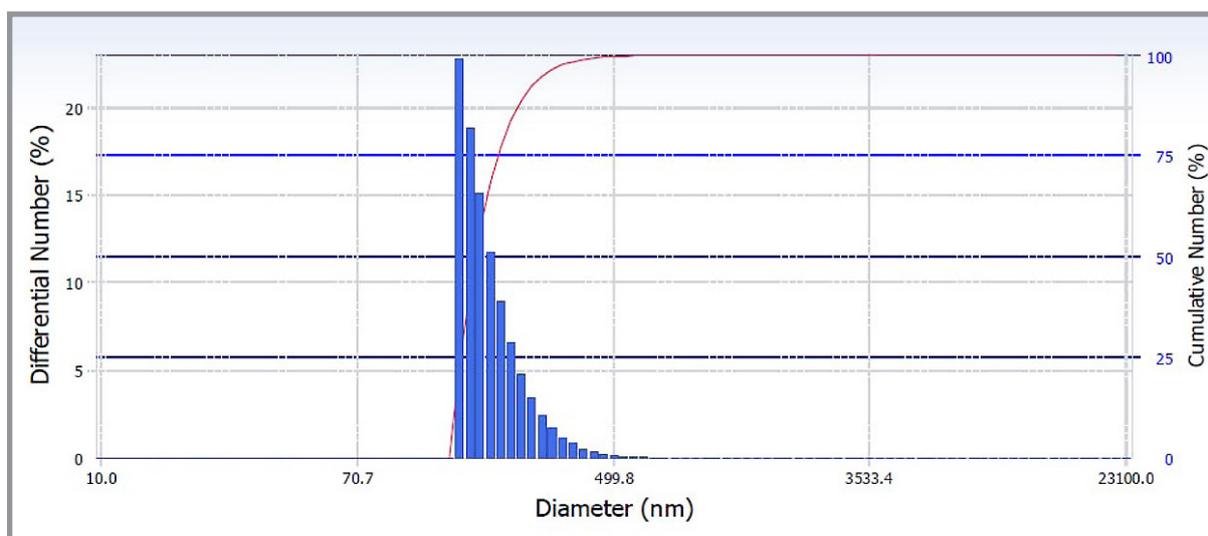


Рис. 2. Фракционная размерная характеристика диспергированного материала кремнеземсодержащей породы

Для расчета удельных величин энергии атомизации исходных материалов композиционных смесей были определены истинные плотности (ρ) опытных образцов пикнометрическим методом (по ГОСТ 5180-84). Дополнительно для составов 0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,7; 1 (по массовой доле песка) определяли значения удельной площади поверхности композитов на установке Autosorb-iQ-MP методом сорбции азота (для определе-

ния величины $S_{уд}$ были выбраны наиболее характерные точки). Критическое поверхностное натяжение и постоянная Гамакера исследуемых материалов определялись на предварительно уплотненных пробах при помощи установки KRUSS EasyDrop. Для этого использовались экспериментально полученные значения угла смачивания поверхности проб. В качестве стандартной жидкости применялся водный раствор этанола с различным объемным содержанием воды (0–50%). Температура измерений во всех сериях колебалась в пределах $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Критическое поверхностное натяжение и постоянная Гамакера рассчитывались по методике [7] посредством построения графических зависимостей $\cos\theta = f(\sigma_{жс})$ и $\cos\theta - 1 = f(1/\sigma_{жс})$, соответственно. Расчет величины ΔG_s проводился по термодинамической модели [3]. Величина энергии поверхности E_s определяется общей площадью поверхности диспергированного образца и рассчитывалась по следующему выражению:

$$E_s = \sigma_k \cdot S_{уд}$$

Данные, полученные в ходе экспериментов по определению σ_k , $S_{уд}$ и ρ , а также в результате проведенных расчетов энергетических характеристик E_a , E_m и E_v композиционных смесей, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Полученные экспериментальные данные и рассчитанные энергетические характеристики опытных образцов

Доля песка	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	E_a , кДж/моль	E_m , кДж/г	E_v , кДж/см ³	$\sigma_k \pm 0,02$, мН/м	$S_{уд}$, м ² /кг
0,0	2,99	1892,75	26,46	79,01	17,28	6446±774
0,1	2,73	1882,44	26,52	76,25	14,05	–
0,2	2,83	1872,13	26,57	75,30	12,53	5362±643
0,3	2,78	1861,82	26,63	75,34	13,13	5200±624
0,4	2,83	1851,51	26,69	75,43	12,41	–
0,5	2,83	1841,20	26,75	75,70	10,40	6883±826
0,6	2,84	1830,89	26,80	76,14	19,71	4749±570
0,7	2,78	1820,58	26,86	74,75	16,33	4537±544
0,8	2,83	1810,27	26,92	74,62	15,07	–
0,9	2,88	1799,96	26,97	73,71	14,96	–
1,0	2,57	1789,65	27,03	69,39	16,45	4822±579

И.Р. АБРАМОВСКАЯ и др. Энергетика высокодисперсных композитов горных пород

На рис. 3 представлена функциональная зависимость вида $E_s = f(E_m)$, которая описывается уравнением прямой линии ($y = 0,11x - 2,75$) с коэффициентом достоверности аппроксимации $R = 0,91$ (необходимо отметить, что для построения данной зависимости были исключены две экспериментальные точки, характеризующиеся 100% содержанием

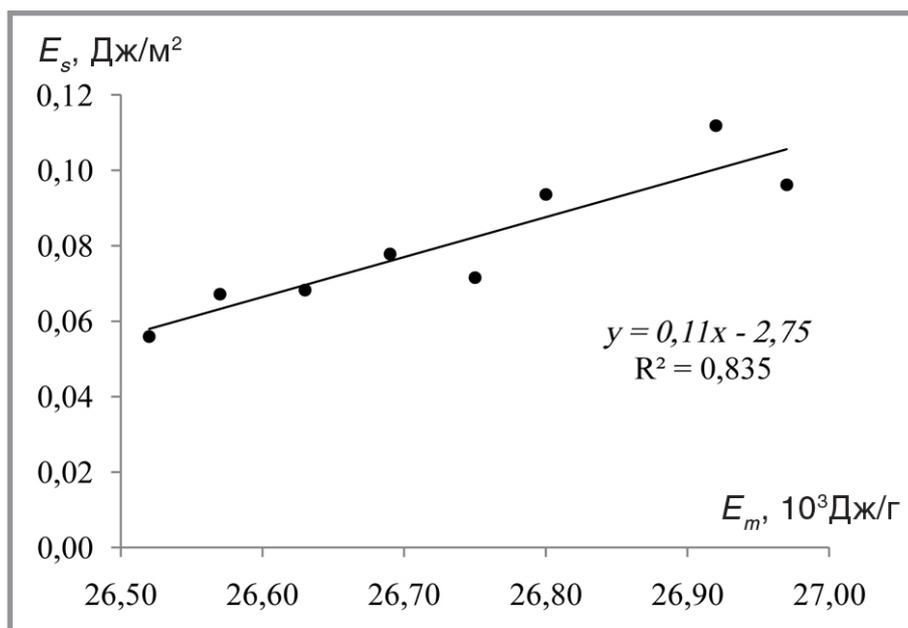


Рис. 3. Функциональная зависимость $E_s = f(E_m)$

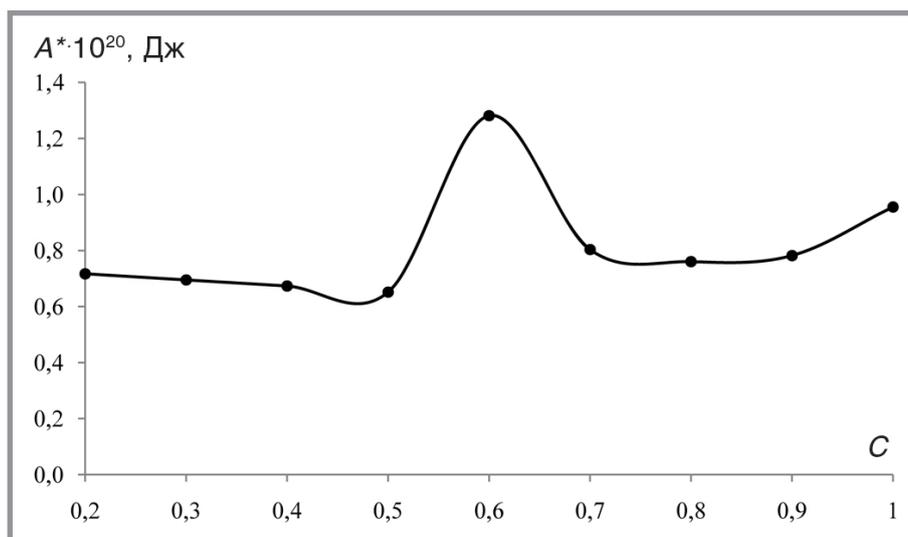


Рис. 4. Функциональная зависимость $A^* = f(C)$

И.Р. АБРАМОВСКАЯ и др. Энергетика высокодисперсных композитов горных пород

базальта и песка), причем отмечаемый прямолинейный характер зависимости хорошо согласуется с литературными данными по энергетическим характеристикам кристаллов.

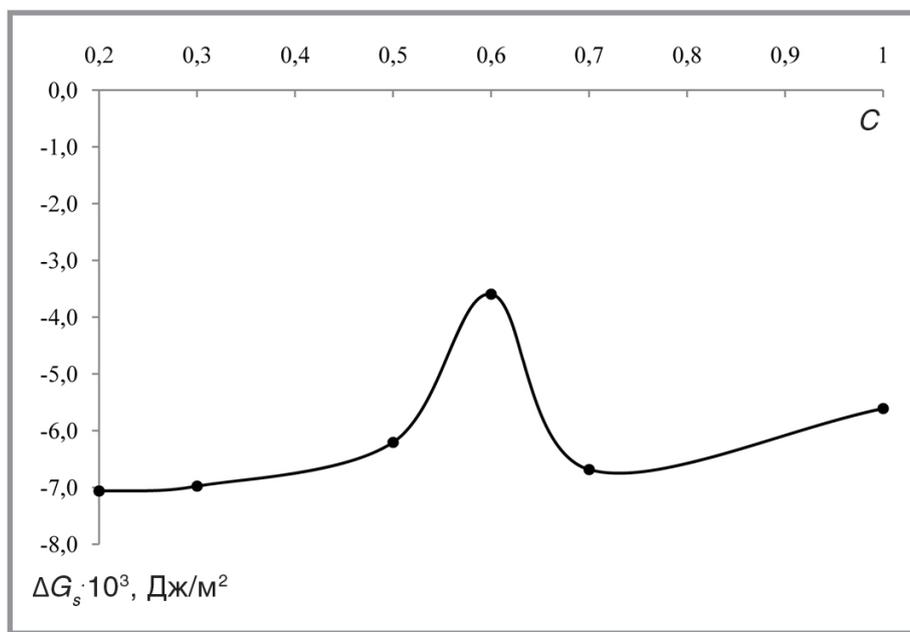


Рис. 5. Функциональная зависимость $\Delta G_s = f(C)$

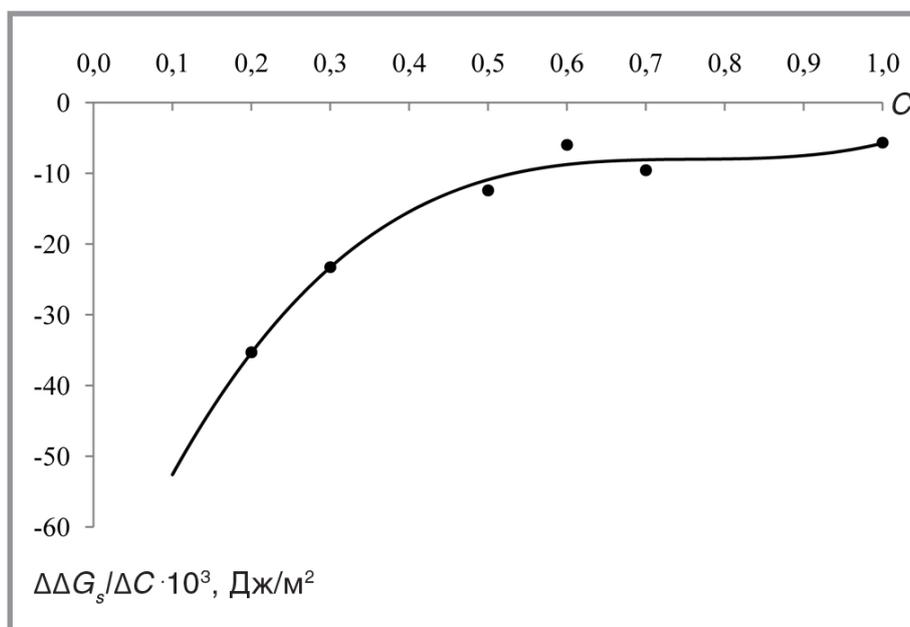


Рис. 6. Функциональная зависимость $\Delta \Delta G_s / \Delta C = f(C)$

И.Р. АБРАМОВСКАЯ и др. Энергетика высокодисперсных композитов горных пород

На рис. 4 приведена функциональная зависимость $A^* = f(C)$ (C – содержание массовой доли песка в композите), а на рис. 5 и 6 приведены функциональные зависимости $\Delta G_s = f(C)$ и $\Delta \Delta G_s / \Delta C = f(C)$, которые, на наш взгляд, хорошо согласуются.

Экспериментальные результаты показывают, что композит, характеризующийся составом 40% базальта – 60% кремнеземсодержащей породы, имеет максимальное значение A^* . Данный факт может свидетельствовать о самопроизвольном сцеплении частиц системы за счет сил физической природы (взаимодействие аморфной фазы, подобно системам, образованным жидкостями с ограниченным взаимным растворением). Отмеченный композит также имеет экстремальное значение ΔG_s , кроме того, его характеризует стабилизация скорости изменения ΔG_s , то есть он наиболее устойчив к трансформационным превращениям.

Резюмируя вышеизложенное, следует отметить, что оптимальный с энергетической точки зрения состав микро- и нанодисперсного композита следующий: содержание базальта (по массе) составляет 40%, кремнеземсодержащей породы – 60%.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России» на 2007–2013 гг. (ГК № 14.518.11.7018).

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Абрамовская И.Р., Айзенштадт А.М., Фролова М.А. и др. Энергетика высокодисперсных композитов горных пород // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2013, Том 5, № 3. С. 28–37. URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_3_2013.pdf (дата обращения: _____).

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Abramovskaya I. R., Aizenstadt A. M., Frolova M. A. et al. The energy of highly dispersed rock composites. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2013, Vol. 5, no. 3, pp. 28–37. Available at: http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_3_2013.pdf (Accessed _____). (In Russian).

Библиографический список:

1. *Лесовик В.С.* Геоника. Предмет и задачи. Белгород: Изд-во БГТУ. 2012. 213 с.
2. Оценка энергетического состояния сырья для получения строительных материалов / Л.А. Вешнякова, М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт и др. // Строительные материалы. 2012. № 10. С. 21–23.
3. Проектирование состава строительных композитов с учетом термодинамической совместимости высокодисперсных систем горных пород / А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик и др. // Строительные материалы. 2013. № 3. С. 73–74.
4. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходство, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57–63.
5. Расчет энергоемкости горных пород как сырья для производства строительных материалов / И.Р. Абрамовская, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик и др. // Промышленное и гражданское строительство. Москва: Издательство «ПГС». 2012. № 10. С. 23–25.
6. *Зуев В.В.* Кристаллоэнергетика как основа оценки магнезиальных свойств твердых материалов (включая магнезиальные цементы) / В.В. Зуев, Л.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров. Санкт-Петербург. 2006. 139 с.
7. Применение термодинамического подхода к оценке энергетического состояния поверхности дисперсных материалов / М.А. Фролова, А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт и др. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2011. № 6. С. 13–25.

References:

1. *Lesovik V.S.* Geonika. The object and problems. Belgorod State Technological University Publishing House. 2012. 213 p.
2. Evaluation of Energetic State of Raw Material for Production of Building Materials / L.A. Veshnyakova, M.A. Frolova, A.M. Aisenstadt et al. // Construction Materials. 2012. № 10. P. 21–23.
3. Design of composite construction with the thermodynamic compatibility of highly disperse systems of rocks / A.S. Tutygin, A.M. Aisenstadt, V.S. Lesovik et al. // Construction Materials. 2013. № 3. P. 73–74.
4. Amorphous and nanocrystalline structure: similarities, differences, mutual transitions / A.M. Glaser // J. Ros. Chem. of the society of. D.I. Mendeleev. 2002. Vol. XLVI. № 5. P. 57–63.
5. Calculation of the energy intensity for the rock as the raw material for the production of building materials / I.R. Abramovskaya, A.M. Aisenstadt, V.S. Lesovik et al. // Industrial and Civil Engineering. Moscow: Publishing House «PGS». 2012. № 10. P. 23–25.
6. *Zuev V.V.* Crystal energy as a basis for the assessment of the magnesia properties of solid state materials (including magnesium cements) / V. Zuev, L. Potselueva, Y.D. Goncharov. St. Petersburg. 2006. 139 p.
7. Application of the thermodynamic approach to the assessment of the surface energy state of the dispersed materials / M.A. Frolova, A.S. Tutygin, A.M. Aisenstadt et al. // Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet–Journal. Moscow. «NanoStroitelstvo». 2011. № 6. P. 13–25.

Контакты
Contact information

ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», Институт строительства и архитектуры, кафедра композиционных материалов и строительной экологии.
 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17.
 E-mail: l.a.veshnyakova@gmail.com

Northern (Arctic) Federal University named by M.V.Lomonosov, Institute of Construction and Architecture, Department of Composite Materials and Engineering Ecology.
 163002, Arkhangelsk, emb. Northern Dvina, 17.
 E-mail: l.a.veshnyakova@gmail.com